

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 30일 (30.04.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/085572 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 61/12 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014790

공개:

(22) 국제출원일: 2018년 11월 28일 (28.11.2018)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0126218 2018년 10월 22일 (22.10.2018) KR

(71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 권순기 (**KWON, Soon-Ki**); 52829 경상남도 진주시 내동로348번길 10, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 김윤희 (**KIM, Yun-Hi**); 52829 경상남도 진주시 내동로348번길 10, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 왕찬결 (**WANG, Canjie**); 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR). 최지영 (**CHOI, Ji Young**); 41403 대구시 북구 칠곡중앙대로115길 24, 101동 707호, Daegu (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (**PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM**); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: NOVEL POLYMER AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE EMPLOYING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 중합체 및 이를 채용한 유기 전자 소자

(57) Abstract: The present invention relates to a novel polymer and an organic electronic device including same, and more specifically, to: a novel polymer having improved solubility as well as improved electron transfer properties; and an organic electronic device having excellent efficiency due to employing the novel polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용해도를 향상시킴과 동시에 전자 전달 특성을 향상시킨 신규의 중합체 및 이를 채용함에 따라 우수한 효율을 가지는 유기 전자 소자에 관한 것이다.



WO 2020/085572 A1

명세서

발명의 명칭: 신규한 중합체 및 이를 채용한 유기 전자 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 중합체 및 이를 채용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전자 소자란 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이에서의 정공 및 전자의 교류를 필요로 한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.
- [3] 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자 소자이다.
- [4] 유기 전자 소자의 예로는 유기 태양 전지, 유기 발광 소자, 유기 감광체 및 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 태양 전지에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.
- [5] 고분자 태양전지 (Polymer Solar Cell, PSC)는 고분자-플러렌(fullerene) 유도체 태양전지(플러렌계 PSC)와 고분자-고분자 태양전지(all-PSC) 등의 두 가지 형태가 있는데 기존 플러렌계 PSC는 11% 정도의 높은 전력변환효율을 갖지만 합성비용이 비싸고 정제하기 어려우며 에너지 레벨을 제어하기 어려워 높은 전압값을 얻기 힘들다는 단점이 있다. 반면 all-PSC는 기존 플러렌계 PSC에 비해 기계적인 안정성과 열내구성이 탁월하지만 전력변환효율이 4%로 현저히 낮다는 한계가 있다.
- [6] 한편, 컨쥬게이트된 주계 고분자와 받계 고분자의 두 성분의 블렌드로 구성된 광활성층을 용액공정으로 도입할 수 있는 all-PSC는 플러렌계 PSC를 뛰어넘는 그들의 우수한 특성, 즉, 향상된 광흡수, 화학구조의 다양한 가변성 및 에너지 레벨과 같은 특성 때문에 상당한 관심을 받고 있다. 게다가, all-PSC는 열적 및 기계적 스트레스에 대해 플러렌계 PSC에 비해 향상된 안정성을 갖는다.
- [7] 최근, all-PSC의 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 향상시키기 위한 연구가 집중되고 있다. 그러나, 고성능 all-PSC에 대한 예는 드물다.
- [8] all-PSC의 성능은 (i) 낮은 전자 이동도를 생성하기 위한 잘못된 배열된 고분자 받계, (ii) 주계/받계(D/A) 계면에서 불충분한 전하 해리, (iii) 에너지적으로

선호된 고분자-고분자-디믹싱(demixing)으로 인한 최적화되지 않은 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction, BHJ) 블렌드 모폴리지, (iv) 고분자 받개의 상대적으로 낮은 광 흡수 계수로 주로 야기되는 낮은 단락전류밀도(J_{sc})와 충전률(FF)에 의해 종종 제한되었다.

- [9] 게다가, 높은 개방전압(V_{oc})을 생산하기 위한 all-PSC의 큰 잠재력에도 불구하고, 고분자 받개의 제한된 선택 때문에 높은 개방전압(V_{oc})을 가진 all-PSC의 구현이 어렵다.
- [10] 고분자 태양전지의 경우 새로운 소자 구성 및 공정 조건의 변화 등으로 효율의 향상이 두드러지고 있어, 여전히 기존의 물질을 대체하기 위해 낮은 밴드갭(bandgap)을 지니는 주개(donor)물질과 전하 이동도가 좋은 새로운 받개(acceptor)물질들의 개발이 지속적으로 연구개발이 요구되고 있다.

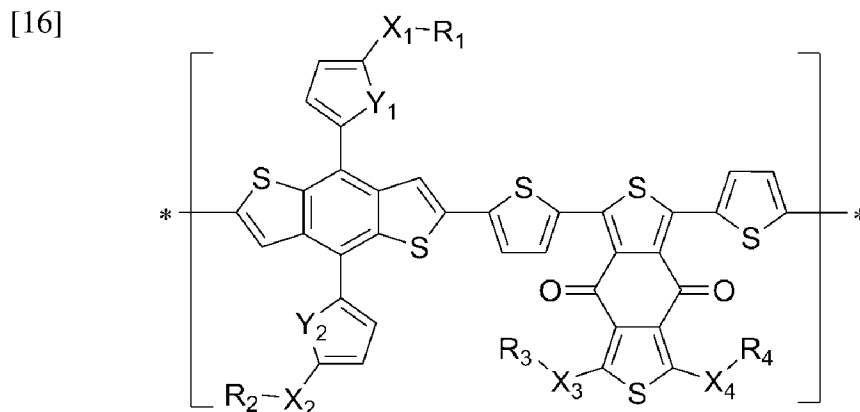
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 목적은 BDT (benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-DTBDD (1,3-bis(thiophen-2-yl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione) 백본에 알킬티오기를 도입시켜 용해도를 향상시킴과 동시에 전자 전달 특성을 향상시킨 중합체를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 중합체를 채용함에 따라 우수한 효율을 가지는 유기 전자 소자를 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 중합체를 광활성층에 채용함에 따라 우수한 광전변환효율을 가지는 유기 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체가 제공된다.
- [15] [화학식 1]

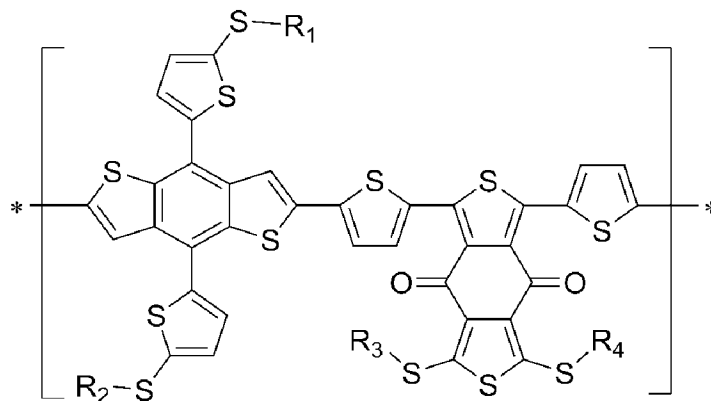


- [17] [상기 화학식 1에서,
- [18] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{30} 알킬이고;
- [19] X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

- [20] Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.]
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S 일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_6-C_{30} 알킬이고, X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S이고, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O 또는 S일 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 보다 바람직하게 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[24] [화학식 2]

[25]



- [26] [상기 화학식 2에서,
- [27] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 분쇄형 C_6-C_{30} 알킬이다.]
- [28] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 광센서 또는 유기 태양 전지 등일 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양 전지 일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자에서, 상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자에서, 상기 중합체는 전자공여체로 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [32] 본 발명의 중합체는 알킬티오가 치환된 5원 헤테로방향족고리가 결사슬로 도입된 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT)으로부터 유도되는 전자주개 유닛과 알킬티오가 치환된 1,3-비스(티오펜-2-일)-4H,8H-벤조[1,2-c:4,5-c']디티오펜-4,8-디온(1,3-bis(thiophen-2-yl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione, DTBDD)으로부터 유도되는 전자받개 유닛의 공중합체로, 산화 안정성 및 열적 안정성이 탁월할 뿐 아니라 분자간 상호 작용이 높아 정공과 전자 이동도에 있어 현저함을 보이고, 확장된 파이-파이 스택킹(π - π stacking)을 통하여 낮은 밴드갭을 나타낸다.

가지며, 상기 백본의 BDT에 결사슬로 알킬티오기가 치환된 티오펜이 치환되고 상기 백본의 DTBDD에 알킬티오기가 치환된 구조로, 전자의 비편재화를 유도함으로써, 중합체의 밴드갭, HOMO, LUMO 값을 적절하게 조절할 수 있으며, 분자 간 높은 상호작용으로 향상된 전자밀도를 갖는다.

[45] 또한 본 발명에 따른 중합체는 상술된 바와 같이, 특정구조의 반복단위를 가짐에 따라 높은 정공과 전자 이동도를 갖는 동시에 통상의 유기 용매에 대한 높은 용해도를 갖는다. 더욱이, 통상의 유기 용매에 대한 높은 용해도로 용액공정에 유리한 점성 범위를 만족하기에 용액공정에 보다 유리함을 부여할 수 있다.

[46] 또한 본 발명의 중합체는 우수한 전하 생성 능력과 효과적인 엑시톤 해리를 나타내어 단락전류밀도와 충전율을 향상시키고, 정공과 전하 이동도 사이의 탁월한 균형을 나타낸다.

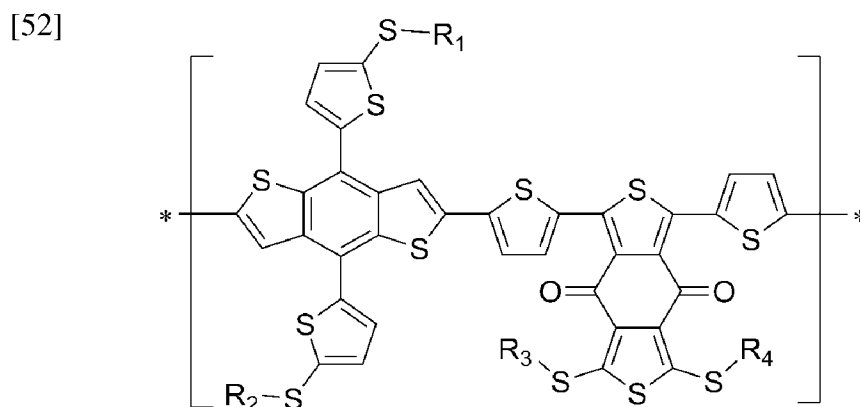
[47] 본 발명의 중합체는 태양으로부터 방출되는 가시광 영역의 빛을 효율적으로 흡수하고 광기전력 소자가 빛을 받았을 때 생성되는 정공을 잘 전달할 수 있는 새로운 p-형 재료로서 우수한 정공이동도를 가지며, 유기 태양 전지에서 전자공여체로서 우수한 전기적 특성을 가진다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 용해도와 우수한 전자 전달 특성을 가지기 위한 측면에서, 상기 X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S일 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 용해도와 우수한 전자 전달 특성을 가지기 위한 측면에서, 보다 바람직하게는, 상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_6-C_{30} 알킬이고, X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S이고, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O 또는 S일 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 보다 바람직하게 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[51] [화학식 2]



[53] [상기 화학식 2에서,

[54] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 분쇄형 C_6-C_{30} 알킬이다.]

[55] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 전하이동도 및 높은

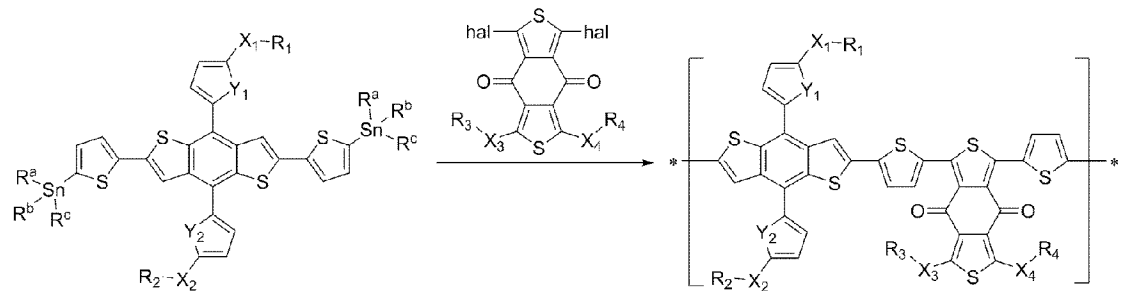
전자 밀도와 함께 유기용매에 대한 높은 용해도를 가지기 위한 측면에서 상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_6-C_{30} 알킬일 수 있고, 바람직하게는 분쇄형 C_6-C_{30} 알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $*(CH_2)_a-R$ 일 수 있으며, 여기서, a 는 1 내지 5의 정수이고, R 은 분지쇄의 C_3-C_{25} 알킬일 수 있고 바람직하게는 분지쇄의 C_5-C_{20} 알킬일 수 있다. 상술된 바와 같은 분지쇄의 알킬기를 가지는 경우, 유기용매에 대한 높은 용해도를 구현할 수 있으며, 중합체의 모폴로지(morphology)를 조절하여, 반복단위의 결정화도를 증가시켜 보다 우수한 전하 이동도를 부여할 수 있다. 특히, 상기 R_1 내지 R_4 에서 a 값이 증가함에 따라 결정성 증가와 이동도 증가로 인해 유기 태양전지 소자의 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 유기 전자 소자에 포함될 수 있으며, 그 중에서도 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체 재료로서 사용되어 향상된 단락 전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc})을 가지는 고효율의 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[57] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 반응식에서와 같은 제조가능하나, 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다. 또한, 이외의 통상의 당업자가 인식할 수 있는 방법으로도 합성가능함은 물론이다.

[58] [반응식 1]

[59]



1

[60] 또한, 본 발명은 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 본 발명의 중합체가 사용될 수 있는 소자라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일례로는 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체, 유기광센서 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 유기태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양 전지일 수 있으며, 상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[63] 보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체로 사용되어 이를 채용한 유기 태양 전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

- [64] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유기 태양 전지에 대하여 설명하나, 이는 일 예를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [65] 본 발명의 중합체는 우수한 전자 전달 특성을 가져 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체 재료로 사용되어 높은 효율을 구현할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 기관, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.
- [67] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 반전된 유형의 유기 태양 전지일 수 있다.
- [68] 상기 기관은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxymethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.
- [69] 또한 상기 제1전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기관의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1전극은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2전극에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 불소가 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide, SnO₂-Sb₂O₃) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.
- [70] 상기 제1 전극과 광활성층의 사이에는 정공수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 정공수송층은 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 형성될 수 있다. 상기 정공수송층을 형성하기 위한 재료로는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate)를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 전자가 양극인 ITO(indium tin oxide)층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.
- [71] 상기 제2전극과 광활성층 사이에 전자수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 전자수송층은 금속산화물을 포함하는 금속산화물층으로, 상기 금속산화물은 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO₂), 이산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다.
- [72] 상기 광활성층은 전자 주개인 전자공여체 및 전자 받게인 전자수용체를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합체는 광활성층의 전자공여체로 사용되어 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다. 이때, 상기 광활성층의 전자공여체 및 전자수용체는 벌크 헤테로 정션(BHJ, Bulk-heterojunction)을 구성한다. 벌크

헤테로 정션이란 광활성층에서 전자공여체 및 전자수용체에 해당하는 각 화합물이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.

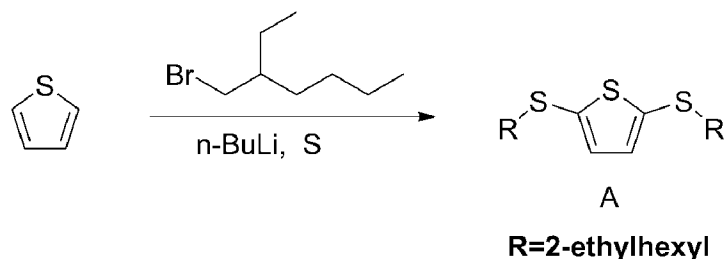
- [73] 상기 광활성층은 상기 중합체는 광활성층의 전자공여체로 포함하고, 전자수용체와 함께 벌크 헤테로 정션을 구성하는 것일 수 있다.
- [74] 또한 상기 광활성층에는 본 발명에 따른 중합체를 전자공여체로 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 중합체는 용매 및 전자수용체를 포함할 수 있다. 상기 전자수용체로는 예를 들어 C60, C70, [60]PCBM (Phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester), [70]PCBM (Phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester), [60]ICBA (Indene-C₆₀ Bis-Adduct), [60]PCBCR (phenyl-C₆₁-butyric acid cholesteryl ester), [70]PCBCR (phenyl-C₇₁-butyric acid cholesteryl ester), 페릴렌 (perylene), PBI (polybenzimidazole), PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), P(NDI2HD-Se) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [75] 이때, 본 발명에 따른 중합체를 광활성층의 전자공여체로 포함하는 경우, 전자수용체의 상대적으로 낮은 광 흡수 계수를 효과적으로 보완하여 향상된 단락전류밀도(J_{sc})와 충전률(FF)을 동시에 구현할 수 있다.
- [76] 또한 상기 광활성층에는 활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하여 탁월하게 향상된 효율을 구현하기 위하여, 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 일 예로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디싸이올(octane dithiol) 및 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 중합체는 1,8-디아이오도옥탄과 함께 사용되는 경우 현저하게 향상된 결정성을 구현하여, 단락전류밀도(J_{sc}) 및 충전률(FF)의 향상은 물론 현저하게 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다.
- [77] 상기 중합체는 용매에 용해시켜 사용될 수 있으며, 상기 용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매로 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 중합체는 60 내지 120 nm 두께로 광활성층에 도입되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.
- [78] 상기 유기 태양 전지는 전자수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수

있다. 이때, 상기 친전자성 기능기를 가지는 수용성 고분자로는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실]-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스핀코팅의 방법 외에도 딥코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [79] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 알루미늄/칼슘, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 은, 알루미늄, 알루미늄/칼슘 또는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.
- [80] 일반 유기 태양전지는 전자(electron)가 음극으로, 정공(Hole)이 양극으로 빠져나가는 원리이나, 반전 유기 태양전지는 반대로 전자(electron)가 양극으로, 정공(Hole)이 음극으로 빠져나가는 원리로, 본 발명은 이를 모두 포함한다.
- [81] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [82] [물성 평가 방법]
- [83] ^1H NMR 스펙트럼은 Varian Mercury Plus 300 MHz 및 Bruker FT NMR spectroscopy system으로 측정하였고, 자외선 흡수 스펙트럼은 UV-1800 spectrophotometer(Shimadzu Scientific Instruments)으로 측정하였다. 물질의 HOMO Level을 구하기 위하여 순환 전류-전압 분석(Cyclic Voltammetry, CV)은 CHI 600C electrochemical analyzer를 이용하여 측정하였고, 태양전지의 J-V 곡선(curve)은 1Kw 솔라 시뮬레이터(Solar simulator, Newport 91192)를 이용하여 측정하였다. IPCE 특성은 Solar cell response/Quantum efficiency/IPCE Measurement system (PV Measurements, Inc.)으로 측정하였다.
- [84] M_n 및 PDI 값은 Waters 1515 Isocratic HPLC 펌프, 온도 제어 모듈 및 Waters 2414 시차굴절 검출기로 구성된 GPC를 이용하여 80°C에서 1 mL/min의 속도로 o-DCB(o-dichlorobenzene) 용매 하에서 측정하였으며, 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.
- [85] [실시예 1] 중합체 1의 제조

[86] 단계1: 화합물 A의 제조

[87]

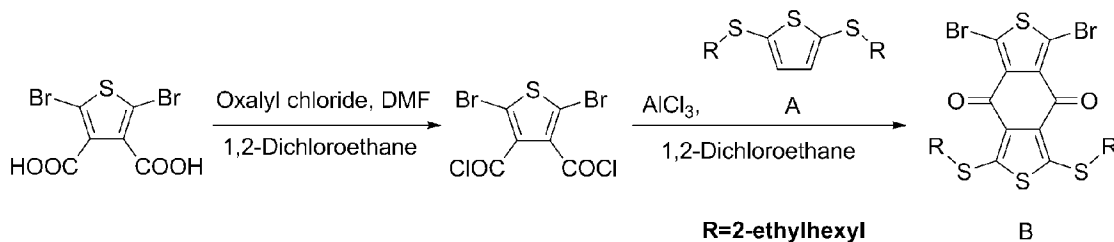


[88] thiophene (3 g, 35.7 mmol)을 THF (20 mL)에 넣고 녹여 준 후 온도를 -78 °C로 낮추고, 2.5M n-Butyllithium (14.3 mL, 35.7 mmol)을 천천히 드랍핑(dropping)하여 2시간 동안 교반하였다. 상온에서 30분간 더 교반한 후 0 °C로 온도를 낮춰 Sulfur (1.14 g, 35.7 mmol)를 넣고 2시간 동안 교반하였다. 그리고 2-Ethylhexyl bromide (6.89 g, 35.7 mmol)를 천천히 드랍핑(dropping) 후 상온에서 12시간 교반하였다. 상기 반응혼합물에 증류수 (40 mL)을 투입하여 반응을 종결시켰다. 에틸아세테이트(EA)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane)으로 정제하여 액체로 화합물 A를 얻었다(수율=42%).

[89] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz), δ (ppm): 6.96 (s, 2 H), 2.84 (m, 4 H), 1.56-1.29 (m, 18 H), 0.95-0.86 (m, 12 H).

[90] 단계2: 화합물 B의 제조

[91]



[92] 2,5-Dibromo-3,4-thiophenedicarboxylic acid (6 g, 18.2 mmol)와 DMF (2 drop)를 1,2-Dichloroethane (40 mL)에 녹인 후 Oxalyl chloride (14 mL, 163.7 mmol)를 천천히 드랍핑(dropping)하여 상온에서 12 시간 교반하였다. 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하여 crude한 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarbonyl dichloride를 얻었으며, 이를 정제하지 않고 다음 반응을 진행하였다.

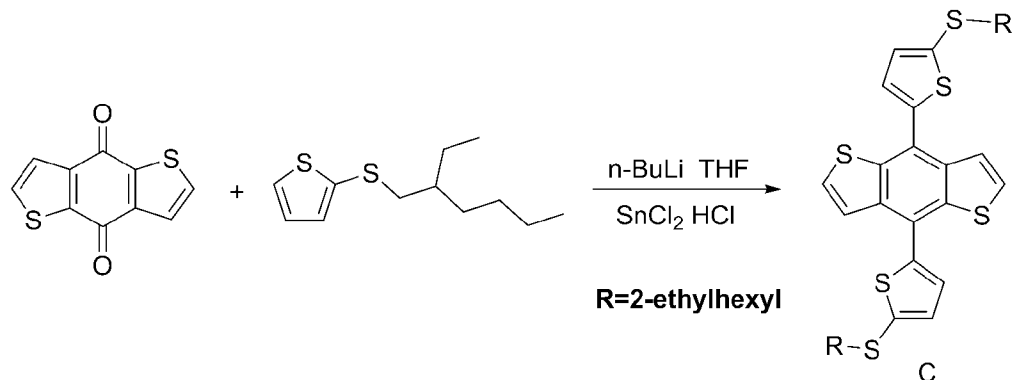
[93] crude한 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarbonyl dichloride (6.7 g, 18.2 mmol)와 화합물 A (6.8 g, 18.2 mmol)를 1,2-Dichloroethane (40 mL)에 녹인 후 AlCl_3 (9.7 g, 72.7 mmol) 천천히 드랍핑(dropping)하여 0 °C에서 30분간 교반 후 상온에서 3시간 교반하였다. 상기 반응혼합물에 증류수 (80 mL)와 HCl (20 mL)를 투입하여 반응을 종결시켰다. 다이클로로메탄(MC)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane/dichloromethane=8/1)로

정제하여 고체로 화합물 B를 얻었다(수율= 42%).

[94] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz), $\delta(\text{ppm})$: 3.12 (m, 4 H), 1.88-1.80 (m, 2 H), 1.60-1.51 (m, 8 H), 1.41-1.35 (m, 8 H), 1.02-0.93 (m, 12 H).

[95] 단계3: 화합물 C의 제조

[96]

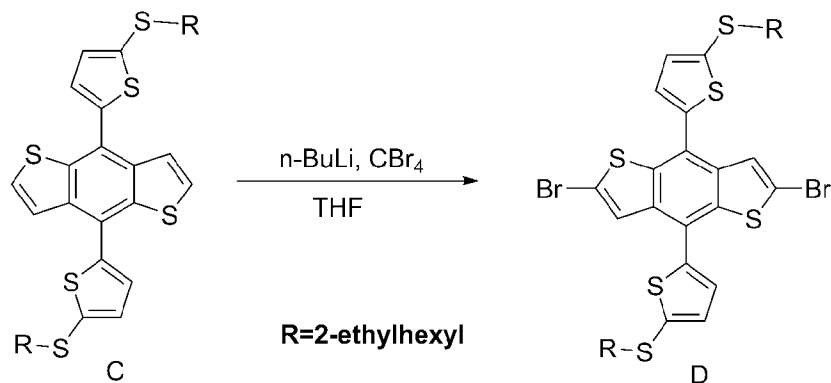


[97] 2-(2-ethylhexylthio)thiophene (8.8 g, 31 mmol)을 THF (60 mL)에 넣고 녹여 준 후 온도를 -78°C 로 낮추고, 2.5M n-Butyllithium (13.6 mL, 34 mmol)을 천천히 드랍핑(dropping)하여 상온에서 2시간 교반하였다. 그리고 4,8-Dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-4,8-dione (1.7 g, 7.8 mmol)를 넣고 50°C 로 온도를 올려 2시간 교반하였다. 온도를 상온으로 낮춘 후 상기 반응용액에 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13.6 g, 60.7 mmol) in 10% hydrochloric acid (30 mL)을 투입하여 2시간 교반하여 반응을 종결시켰다. 다이에틸이서(Ether)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피(n-hexane)으로 정제하여 액체로 화합물 C를 얻었다(수율= 50%).

[98] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz), $\delta(\text{ppm})$: 7.65 (d, 2 H), 7.56 (d, 2 H), 7.38 (d, 2 H), 2.99 (m, 4 H), 1.73-1.64 (m, 2H), 1.57-1.30 (m, 16 H), 0.97-0.92 (m, 12 H).

[99] 단계4: 화합물 D의 제조

[100]



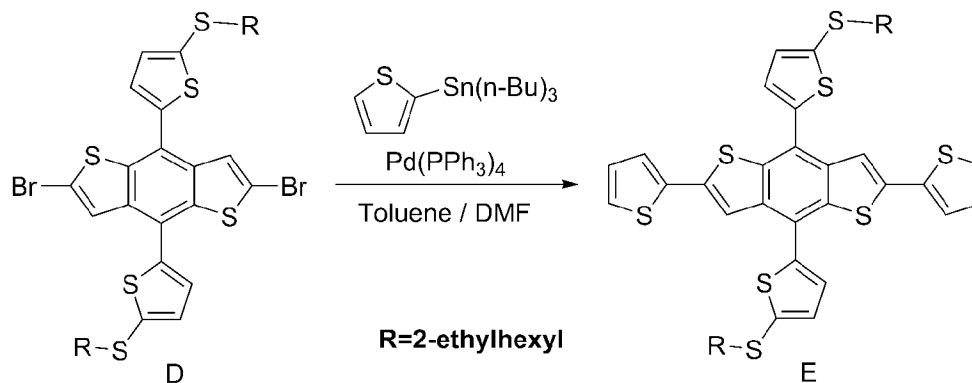
[101] 화합물 C (16.5 g, 25.7 mmol)를 THF (250 mL)에 넣고 녹여 준 후 온도를 -70°C 로 낮춰 2.5M n-Butyllithium (25.6 mL, 64 mmol)을 천천히 드랍핑(dropping)하고 40°C 에서 3시간 교반하였다. Carbon tetrabromide (21 g, 64 mmol)를 THF (35 mL)에 넣고 녹여 준 후 온도를 -70°C 로 낮추고 천천히 드랍핑(dropping)하였다.

30분 교반 후 온도를 서서히 상온으로 올렸다. 상기 반응혼합물에 증류수 (500 mL)를 투입하여 반응을 종결시켰다. 다이클로로메탄(MC)으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane)로 정제하여 고체로 화합물 D를 얻었다(수율= 78%).

[102] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz), δ (ppm) : 7.62 (s, 2 H), 7.31 (d, 2 H), 7.25 (d, 2 H), 2.99 (m, 4 H), 1.72-1.61 (m, 2 H), 1.58-1.33 (m, 16 H), 0.97-0.93 (m, 12 H).

[103] 단계5: 화합물 E의 제조

[104]

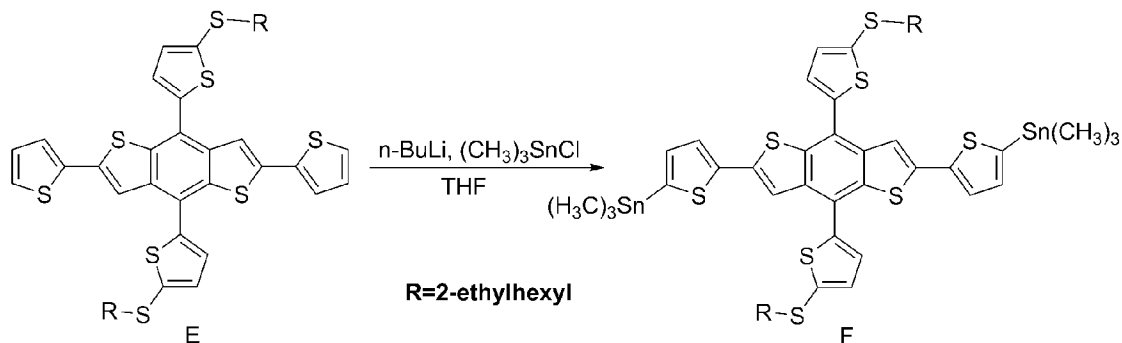


[105] 화합물D (8.1 g, 10.1 mmol)와 2-(Tributylstannyl)thiophene (11.3 g, 30.3 mmol)를 toluene (150 mL)과 DMF (20 mL)에 넣어 녹인 후 질소 치환을 하였다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.2 g, 1 mmol)를 넣어준 뒤 100 °C에서 6시간 교반하였다. 상온으로 온도를 낮춰 여과한 후 얻어진 여액에 증류수 (300 mL)를 투입하여 반응을 종결시켰다. 다이클로로메탄(MC)으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane/dichloromethane=6/1)로 정제하여 고체로 화합물 E를 얻었다(수율= 69%).

[106] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz), δ (ppm) : 7.66 (s, 2 H), 7.41-7.35 (m, 6 H), 7.30 (d, 2 H), 3.02 (m, 4 H), 1.74-1.68 (m, 2 H), 1.60-1.33 (m, 16 H), 1.00-0.92 (m, 12 H).

[107] 단계6: 화합물 F의 제조

[108]



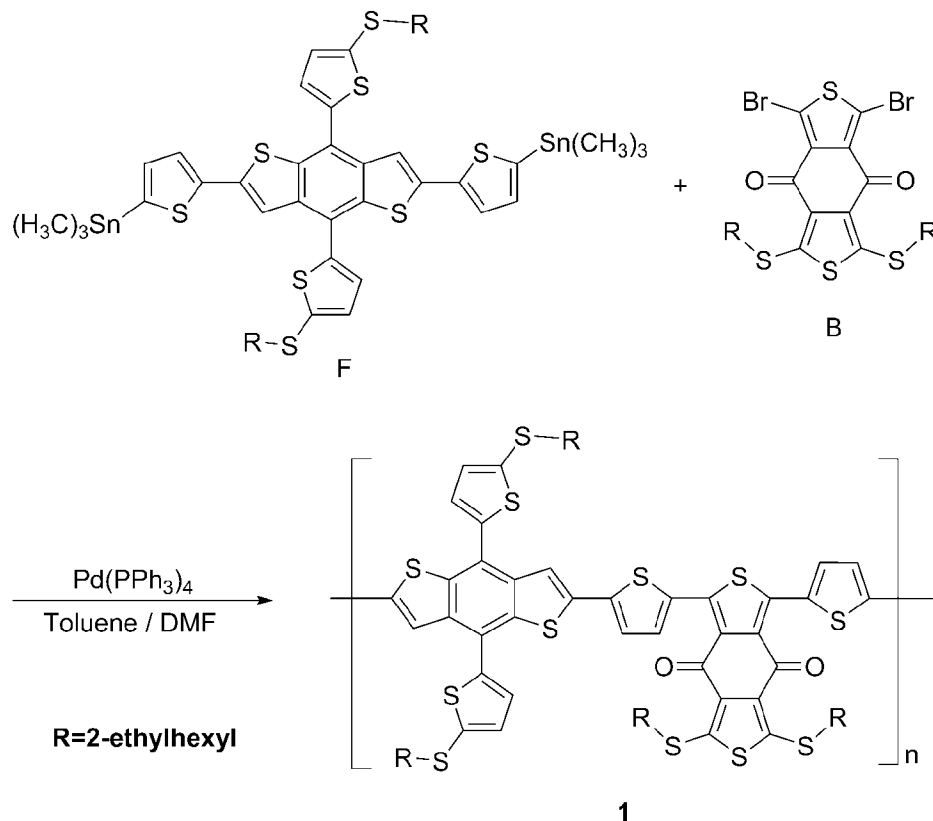
[109] 화합물 E (4.5 g, 5.6 mmol)를 THF (120 mL)에 넣고 녹여 준 후 온도를 -78 °C로 낮춰 2.5M n-Butyllithium (6.0 mL, 15 mmol)을 천천히 드랍핑(dropping)하고 40

℃에서 3시간 교반하였다. -78 ℃로 낮추고 Trimethyltin chloride (3.3 g, 16.7 mmol)를 천천히 드랍핑(dropping)한 다음, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 교반하였다. 상기 반응혼합물에 증류수 (200 mL)를 투입하여 반응을 종결시켰다. 다이에틸이서(Ether)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 재결정(Ether : Hexane) 정제하여 고체로 화합물 F를 얻었다(수율= 51%).

[110] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz), $\delta(\text{ppm})$: 7.43 (s, 2 H), 7.23-7.18 (m, 4 H), 7.08 (d, 2 H), 6.97 (m, 2 H), 2.80 (m, 4 H), 1.52-1.46 (m, 2 H), 1.38-1.12 (m, 16 H), 0.79-0.71 (m, 12 H), 0.31-0.12 (m, 18 H).

[111] 단계 7: 중합체 1의 제조

[112]



[113] 상기 중합체 1은 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

[114] 화합물 B (0.5 g, 0.44 mmol)와 화합물 F (0.294 g, 0.44 mmol)를 toluene (0.5 mL)과 DMF (9.5 mL)에 넣어 녹인 후 질소 치환을 실시하였다. 여기에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mg, 0.0044 mmol)를 넣어준 뒤 100 ℃에서 3시간 동안 환류하였다. 상기 반응혼합물을 메탄올 (500 mL)에 천천히 가하여 침전을 형성시키고 생성된 고체를 여과하였다. 여과한 고체는 속실렛(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 다이옥산 및 클로로포름 순으로 정제하였다. 얻어진 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 여과한 후 건조시켜 고체 형태로 중합체 1을 얻었다(수율= 44%).

[115] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz), $\delta(\text{ppm})$: 7.78-7.17 (m, 7 H), 7.42 (m, 2 H), 7.17 (m,

3 H), 2.96 (m, 8 H), 1.47-1.18 (m, 36 H), 0.87 (m, 24 H).

[116] 중량평균분자량(Mw) : 160,269 g/mol

[117] 수평균분자량(Mn) : 111,815 g/mol

[118] PDI(polydispersity index) : 1.43

[119] $T_{d, 5\%}$ (°C) : 350°C

[120] 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 1의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[121] [표1]

	중합체 1 (실시예 1)
용액 $\lambda_{\max}$ (nm)	554, 464(s)
필름 $\lambda_{\max}$ (nm)	567, 468(s)
UV _{max} (100°C) (nm)	572, 472(s)
E_g (eV)	1.80
E_{HOMO} (eV)	-5.36
E_{LUMO} (eV)	-3.56

[122] [실시예 2] 유기 태양 전지 제작

[123] 실시예 1에서 제조된 중합체 1을 새로운 전자공여체로 사용하여 제작한 유기태양전지 소자의 광기전력 특성을 알아보기로 하자 [ITO/PEDOT:PSS/중합체 1+PC₇₀BM/Al]구조의 유기태양전지소자를 제작하였다.

[124] ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리기판을 아세톤과 이소프로필알코올(IPA, Isopropylalcohol)로 각각 3번씩 세척한 후 130°C의 오븐에서 5시간 건조시켰다. 상기와 같이 세척된 ITO 유리 기판을 30분간 UV-Ozone 처리하였다. 그 위에 PEDOT-PSS(Baytron P TP AI 4083, Bayer AG)층을 40 nm 두께로 스핀 코팅한 후 120°C에서 60분간 어닐링을 실시하였다. 상기 실시예 1에서 제조한 중합체 1을 사용하여 PCBM 유도체(PC₇₀BM)를 무게비 1:1(wt:wt)의 비율로 클로로벤젠에 용해하여 60°C에서 12 시간동안 교반시킨 후에 0.45 μm (PTFE) 실린지 필터(syringe filter)를 통해 필터링하여 유기 반도체 용액을 제조하였다. 상기 유기반도체 용액을 상기 PEDOT-PSS 층 위에 스핀코팅하여 93 nm 두께로 광활성층을 제조하였다. 그 후에 고진공 (10^{-6} torr)에서 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기 태양 전지를 제작하였다.

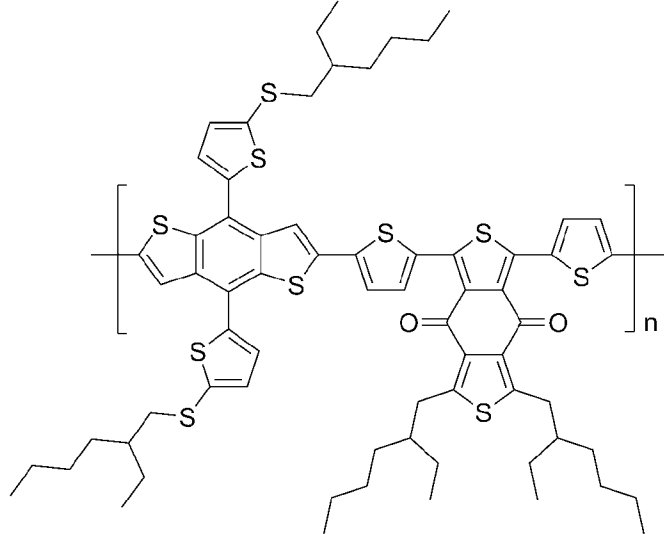
[125] 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm²(AM1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, V_{oc} (open circuit voltage), J_{sc} (short-circuit current density), FF(fill factor) 및 PCE(power Conversion Efficiency)의 광전 파라미터(photovoltaic parameter)들을 확인하였다.

[126] [비교예 1 및 2] 유기 태양 전지 제작

[127] 상기 실시예 2에서 광활성층에 사용된 상기 실시예 1에서 제조한 중합체 1 대신 비교중합체 C1 및 C2 각각을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하여 그 특성을 비교하였다.

[128] 비교중합체 C1 :

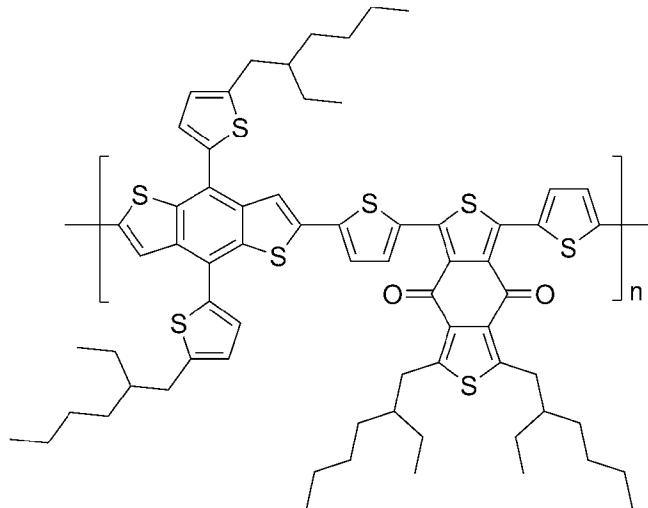
(Mw :



432,000 g/mol; Mn : 181,000 g/mol; PDI : 2.38; T_{d, 5%}(°C) : 377°C)

[129] 비교중합체 C2 :

(Mw : 541,000



g/mol; Mn : 216,000 g/mol; PDI : 2.51; T_{d, 5%}(°C) : 427°C)

[130] V_{oc}(V) 및 J_{sc}(mA/cm²) 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.

[131] 또한, FF(fill factor)는 하기 수학식 1로부터 산출된다.

[132] [수학식 1]

$$[133] \quad FF = V_{mpp} \cdot J_{mpp} / V_{oc} \cdot J_{sc}$$

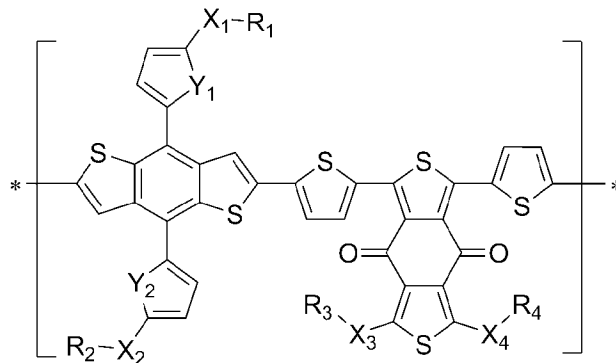
[134] (상기 수학식 1에서, V_{mpp} 및 J_{mpp} 각각은 제작된 소자의 전류-전압 측정 시, 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 전압 및 전류값을 나타내고, V_{oc}(V) 및 J_{sc}(mA/cm²) 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.)

- [135] 나아가, 광전변환 효율(%)은 하기 수학식 2로부터 산출된다.
- [136] [수학식 2]
- [137] $\text{광전변환 효율}(\%) = 100 \times \text{FF} \times V_{oc} \cdot J_{sc} / P_{in}$
- [138] (상기 수학식 2에서, FF, V_{oc} 및 J_{sc} 는 상기 수학식 1에서 정의한 바와 같고, P_{in} 는 소자에 입사되는 빛의 총 에너지를 나타낸다.)
- [139] 본 발명의 중합체를 채용한 유기 태양 전지는 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킴으로써 현저한 전력변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다.
- [140] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는, 중합체:

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{30} 알킬이고;

X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.]

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S인, 중합체.

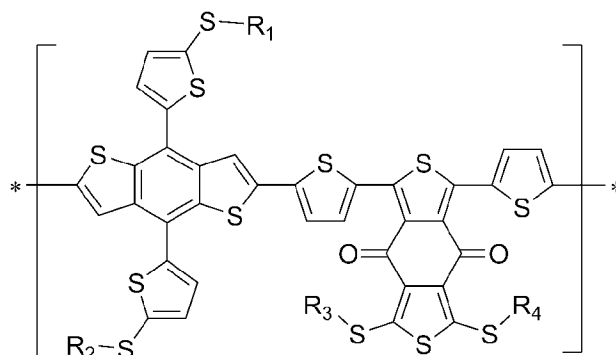
[청구항 3] 제 1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_6 - C_{30} 알킬이고, X_1 내지 X_4 는 서로 동일하며, O 또는 S이고, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O 또는 S인, 중합체.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는, 중합체:

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 분쇄형 C_6 - C_{30} 알킬이다.]

[청구항 5] 제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는, 유기 전자 소자.

[청구항 6] 제 5항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터,
유기메모리, 유기감광체 또는 유기 광센서인, 유기 전자 소자.
[청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체로 포함되는
것인, 유기 전자 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/014790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/12; C08G 61/00; C08L 65/00; H01L 51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, CAplus), Google & Keywords: BDT, DTBDD, alkylthio, polymer, organic electronics, organic solar cells, photoactive layer, electron donor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU, T. et al. Alkyl Side-Chain Engineering in Wide-Bandgap Copolymers Leading to Power Conversion Efficiencies over 10%. Advanced Materials. 2017, vol. 29, page 1604251 (inner pages 1-7) See inner page 1; formula 1.	1-7
A	PAN, X. et al. Influence of 2,2-bithiophene and thieno[3,2-b] thiophene units on the photovoltaic performance of benzodithiophene-based widebandgap polymers. Journal of Materials Chemistry C. 2017, vol. 5, no. 18, pages 4471-4479 See formula 1.	1-7
A	WO 2018-014163 A1 (SOUTH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 25 January 2018 See claims 1-15.	1-7
A	CN 103833991 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 June 2014 See claims 1-11.	1-7
A	JP 2013-213180 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. et al.) 17 October 2013 See claims 1-12.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 JULY 2019 (12.07.2019)

Date of mailing of the international search report

12 JULY 2019 (12.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/014790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2018-014163 A1	25/01/2018	CN 109153770 A	04/01/2019
CN 103833991 A	04/06/2014	CN 103833991 B	06/07/2016
JP 2013-213180 A	17/10/2013	JP 6004848 B2	12/10/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/12; C08G 61/00; C08L 65/00; H01L 51/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus), Google & 키워드: BDT, DTBDD, 알킬티오, 중합체, 유기 전자 소자, 유기 태양 전지, 광활성층, 전자공여체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LIU, T. 등, "Alkyl Side-Chain Engineering in Wide-Bandgap Copolymers Leading to Power Conversion Efficiencies over 10%", Advanced Materials, 2017, 제29권, 페이지 1604251 (내부페이지 1-7) 내부페이지 1; 도식 1 참조.	1-7
A	PAN, X. 등, "Influence of 2,2-bithiophene and thieno[3,2-b] thiophene units on the photovoltaic performance of benzodithiophene-based widebandgap polymers", Journal of Materials Chemistry C, 2017, 제5권, 제18호, 페이지 4471-4479 도식 1 참조.	1-7
A	WO 2018-014163 A1 (SOUTH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 2018.01.25 청구항 1-15 참조.	1-7
A	CN 103833991 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2014.06.04 청구항 1-11 참조.	1-7
A	JP 2013-213180 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. 등) 2013.10.17 청구항 1-12 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 07월 12일 (12.07.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 07월 12일 (12.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



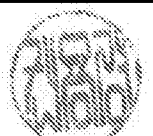
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 2018-014163 A1

2018/01/25

CN 109153770 A

2019/01/04

CN 103833991 A

2014/06/04

CN 103833991 B

2016/07/06

JP 2013-213180 A

2013/10/17

JP 6004848 B2

2016/10/12